

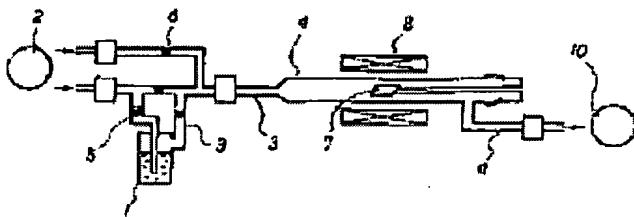
NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

Patent number: JP7282797
Publication date: 1995-10-27
Inventor: TAJIMA YOSHIMITSU; others: 04
Applicant: SHARP CORP
Classification:
- **international:** H01M4/02; H01M4/66; H01M4/80; H01M10/40
- **european:**
Application number: JP19940297047 19941130
Priority number(s):

Abstract of JP7282797

PURPOSE: To increase the filling density of an electrode to provide a high capacity electrode by forming the electrode, by a chemical vapor deposition method by the low temperature heat decomposition of a carbon body, on the conductive base plate such as high porosity metal.

CONSTITUTION: Hydrocarbon or, as the compound of it, a hydrocarbon compound, wherein a characteristic group including one or more element selected from oxygen, nitrogen, and sulfur, etc., in part is added or substituted, e.g. benzene, etc., is used as start material. In the case of benzene, AR gas is supplied into a vessel 1 wherein the benzene is housed from an AR feeding vessel 2, and a vaporized benzene particle together with the AR gas is fed to a quartz-made reaction tube 4 through a glass tube 3. At that time, the vessel 1 is heated by a part of endothermism by benzene vaporization to make temperature constant, and valves 5 and 6 are adjusted to optimize benzene quantity. This can provide a high capacity electrode strong in a charge/discharge cycle requiring no added conductive material.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-282797

(43)公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	4/02	B		
	4/66	A		
	4/80	C		
	10/40	Z		

審査請求 有 発明の数1 O.L. (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-297047
(62)分割の表示 特願昭61-261569の分割
(22)出願日 昭和61年(1986)10月31日
(31)優先権主張番号 特願昭61-126724
(32)優先日 昭61(1986)5月30日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(72)発明者 田島 善光
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内
(72)発明者 田中 英明
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内
(72)発明者 鈴木 友成
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内
(74)代理人 弁理士 梅田 勝

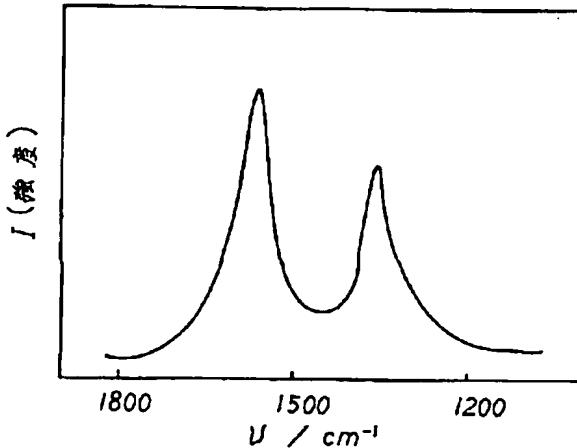
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【構成】 電荷担体として電子供与性物質と電子吸引性物質を用いる電池において、前記電荷担体の担持体は、多孔性の金属三次元構造体から成る導電性基板上へ気相堆積された炭素体がアルゴンレーザラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比が $0.4 \sim 1.0$ の範囲であるような乱層構造を六角網目からなる黒鉛層構造に有することを特徴とする。

【効果】 充放電サイクル特性がよい非水系二次電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電荷担体として電子供与性物質と電子吸引性物質を用いる電池において、前記電荷担体の担持体は、多孔性の金属三次元構造体から成る導電性基板上へ気相堆積された炭素体がアルゴンレーザラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する、 1360 cm^{-1} のピーク強度比が $0.4 \sim 1.0$ の範囲であるような乱層構造を六角網目からなる黒鉛層構造に有することを特徴とする非水系二次電池。

【請求項 2】 電子供与性物質がアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属又は遷移金属である特許請求の範囲第 1 項記載の非水系二次電池。

【請求項 3】 電子吸引性物質がハロゲン又はハロゲン化合物である特許請求の範囲第 1 項記載の非水系二次電池。

【請求項 4】 前記多孔性の金属三次元構造体から成る導電性基板が多孔度が 60% 以上の平板状金属体、金属発泡体、綿状金属体又は網状金属体である特許請求の範囲第 1 項記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明はリチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属あるいは遷移金属等の電子供与性物質及び／又はハロゲン、ハロゲン化合物等の電子吸引性物質を電荷担体として利用した非水系二次電池に関するものである。

【0002】

【従来技術】 近年、電子機器等の小型化、省電力化に伴なってリチウム等のアルカリ金属を利用した非水系二次電池が注目されており、実用化段階に達するまでになっている。しかし、電極に金属を単体として用いる電池では、充電・放電の繰り返しにより負極金属がデンドライト状に成長し内部短絡を引き起こすという問題があり、2次電池としての実用化は困難を極めていた。その改良策として、負極にリチウム等の金属原子を吸収・放出することができる材料の開発が進められ、低融点合金等の金属あるいは有機系材料の様な金属原子を効率良く吸収・放出可能な材料が見い出された。しかし、いずれの材料も粉末、フィルム、箔、繊維等の形態からなり、これらを用いて電極を形成する場合、集電体となる電極基板にこれら材料を固着させる工程が必要となる。またそのために電荷担体以外に結着剤や導電材等の補助材料を必要とし、単位重量又は単位体積当たりの容量が低下してしまうという欠点がある。

【0003】

【発明の目的】 本発明は上記問題点に鑑み、溶出、分解等を起こすことがなく高容量で充放電の繰り返し特性の良い非水系二次電池用電極を用いた非水系二次電池を提供することを目的とする。

【0004】

【発明の概要】 本発明の概要は以下の通りである。高い多孔度を有する三次元構造体等の導電性基板に炭素体を例えば炭化水素化合物から $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の低温熱分解による気相堆積法（熱分解 CVD 法）で炭素堆積物として直接形成して電荷担体の担持体とした電極を用いる。ここで、高い多孔度を有する構造体としては一般に発泡状金属と呼ばれる三次元構造を有する金属体、綿状金属体、網状金属体、多孔度が 60% 以上の平板状焼結体等がある。また炭素体とは、炭化水素化合物特に低分子性芳香族や低分子性不飽和炭化水素を気化し、低濃度状態から低温熱分解工程を介して堆積させることにより得られるものが適する。この様にして得られる炭素体について詳細に解析した結果、高度に配向された黒鉛構造からなる炭素よりもわずかに乱層構造を有しかつ選択的配向を有する構造をもつ炭素材料であることがわかり、この様な構造を含んだ炭素材料がアルカリ金属等をドーパント物質とする電極材料として良好な特性を示した。

【0005】 上記炭素体の特徴について、さらに詳細に説明する。Cu K α 線を用いた X 線回折法により炭素平面の層間隔を求めたところ、層間隔が 0.337 nm から 0.355 nm の値をとるものが電極材料として良好な特性を示した。また、そのときの回折ピークは、黒鉛にみられるような鋭いピークを示すものではなくかなり幅広い回折ピークを示す。回折ピークの半値幅から結晶子の大きさを求める方法を用いて C 軸方向の結晶子の大きさを求めると、 2.0 nm から 100.0 nm の範囲であった。a b 軸方向の結晶子の大きさに反映される（110）面の解析ピークはほとんど現れないか現れても非常にブロードであることから、a b 軸方向の結晶子の大きさは非常に非常に小さいものと認められる。レーザーラマンスペクトルによって黒鉛化への進行の度合を調べた。黒鉛構造に由来する 1580 cm^{-1} のラマンスペクトルの他に黒鉛構造の不完全さに由来する 1360 cm^{-1} のラマンスペクトルが観測されたことから、本炭素材料は黒鉛に比べ不完全な結晶構造を持つことがわかる。黒鉛化の進行に伴って 1360 cm^{-1} のピークは減少し、黒鉛特有の格子振動に起因する 1580 cm^{-1} のピークが増大する。本発明での炭素体は、ラマンスペクトルの 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比をみた場合 0.4 から 1.0 の範囲にあり、黒鉛構造の不完全さが残っているといえる。反射高速電子線による回折パターンは、黒鉛構造の（002）、（004）、（006）反射に相当する回折線でブロードなリング状となり、このことは結晶子が非常に細かいことに反映している。これらの回折リングをより詳細に検討したところ、各リングは均一ではなく、弧状又はブロードなスポットになっており、これより、各結晶子の方位がランダムではなく、各結晶子の（00L）面が特定の方向に揃っていることがわかった。これをさらに定量化すると、各結晶子間の c 軸方向の相対的傾

きが±75度の範囲内にあり、該炭素材料は、上記の配向性を有する結晶子を主成分とする方位配列を有する炭素材料として特徴付けられる。

【0006】このように黒鉛に比べ面間隔が広く、また、結晶子の大きさが小さく、かつ、これらが互いにある程度の配向性を有する炭素体が電極材料として良好な特性を示す。上記条件を満足する炭素体は粉末体や繊維体を焼成することによっては得難いものである。すなわち、炭素体の面間隔、結晶子の大きさでは本発明で用いる炭素体と同様の物性値が得られるものでも、各結晶子の配向性が不規則となるため、大きな放電容量が得られず長期にわたる充放電の繰り返しには耐え難いものとなる。

【0007】本発明の電池用電極は以下の製造方法により得ることができる。出発原料である炭化水素又はその化合物として一部に酸素、窒素、硫黄もしくはハロゲンより選択された1つ以上の元素を含む特性基を付加もしくは置換した炭化水素化合物例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラゼン、ヘキサメチルベンゼン、1,2-ジブロモエチレン、2-ブチン、アセチレン、ビフェニール、ジフェニルアセチレン等あるいはこれ以外の適当な炭素系化合物を用い、これを気化して反応系へ供給し、導電性基板上へ低温での熱分解による気相堆積法により直接形成することにより得られるものである。低温熱分解する濃度及び温度は、出発原料とする有機材料により若干異なるが、通常数ミリモルパーセントの濃度、1000°C程度の温度に制御される。気化する方法としては、水素及び/又はアルゴンをキャリアガスとするバラ法、蒸発法あるいは昇華法等が利用される。なお、炭素体を導電性基板に堆積させる際にリチウム等の金属を同時にドープしてもかまわない。

【0008】

*

$$L_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\lambda = 0.15418 \text{ nm}, k = 0.8) \quad \text{---(1)}$$

【0012】三次元構造体と同じ試料台に置かれた導電性基板上へ堆積された炭素体の反射高速電子線回折により得られる回折パターンは弧状のブロードなリングを成していた。又、この回折パターンより求められる結晶子の配向性は各結晶子のc軸方向の相対的な傾きが±35度の範囲内であり、このことから本炭素体が高い配向性を有していることが確かめられた。マダカスカル産の天然黒鉛について本炭素体と同様にCu K α によるX線回折パターン及びラマンスペクトルを詳細に調査したところ、平均面間隔が0.336 nmであり、ラマンスペクトルの1580 cm $^{-1}$ の散乱強度に対する1360 cm $^{-1}$ の散乱強度の比が0.1であった。このように平均面間隔に大差がなくとも黒鉛構造における結晶構造の乱れに反映する1360 cm $^{-1}$ のラマンバンドに大きな相違があるため、本実施例で用いる炭素体は、天然黒鉛等の

* 【実施例】以下、炭化水素化合物としてベンゼンを例にとって図1を参照しながら本発明をさらに詳しく説明する。

【0009】一旦脱水処理を施し、さらに真空移送による蒸留精製操作を行ったベンゼンが収納された容器1内にアルゴン供給器2よりアルゴンガスを供給してベンゼンのバブルを行い、気化したベンゼン粒子をアルゴンガスとともにバイレックス製ガラス管3を介して石英製応答管4へ給送する。この際、容器1をベンゼンの蒸発による吸熱分だけ加熱することにより温度を一定に保持し、またニードル弁5、6の開閉を調節することによりベンゼン量を最適化する。応答管4には発泡状ニッケルからなる直径1.5 mm厚さ1.0 mmの導電性三次元構造体が載置された試料ホルダー7が設置されており、応答管4の外周には加熱炉8が周設されている。この加熱炉8により試料ホルダー7及び三次元構造体を約1000°Cに加熱保持し、バイレックス製ガラス管3より供給されてきたベンゼンを熱分解する。ベンゼンを熱分解することにより三次元構造体に炭素体が堆積される。熱分解反応後の応答管4内に残留するガスは、排気設備9及び10により排気除去される。

【0010】導電性三次元構造体に堆積した炭素体のCu K α 線によるX線回折図を図2に、またラマンスペクトル図を図3に示す。これらの図から、本炭素体の平均面間隔は0.342 nmであり、ラマンスペクトルによる1580 cm $^{-1}$ のラマン強度に対する1360 cm $^{-1}$ のラマン強度の比は0.75であることがわかる。図2のX線の回折ピークより求めた結晶子のc軸方向の大きさは式(1)により4.86 nmであった。

【0011】

【数1】

黒鉛に比べわずかに乱層構造を有していることがわかる。

【0013】以上の様な導電性基板に気相から低温熱分解により直接形成して得られる炭素体と基板である三次元構造体よりなる電極体をプレス機により成形し電極Aとした。この電極Aを試験極、リチウムを参照極及び対極とする三極法で、1Mの過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネート溶液を電解液として、充放電試験を行った。上述の実施例で得られた電極の特性を比較するために図1の反応装置を用いてベンゼンを熱分解し、石英基板上に炭素体を堆積させた後これを取り出し、粉末状に粉碎して炭素体100重量部に対し結着剤としてのポリエチレン粉末20重量部を加え、均一に混合する。次に発泡状ニッケルから成る直径1.5 mm厚さ1.0 mmの三次元構造体中に充填し、150°Cの温度に保ち、

プレス機を用いて 300 K g cm^{-2} の圧力で圧縮成形し電極Bを作製した。この電極Bについても電極Aと同様の条件において充放電試験を行った。図4は、本実施例の電極A（曲線Aの実線で示す）と比較のための電極B（曲線Bの破線で示す）の充放電特性を示す特性図である。この結果より同形状の電極を比較した場合、本実施例による電極Aがより大きな電気容量をもつことが確認された。このように導電性基板上へ気相堆積により直接電極活性物質である炭素体を形成することによって高容量で製造工程の簡単化された電極を得ることができる。

【0014】上記工程によって作製された電極を負極又は正極の一方として用い、他方の電極としては陽イオン又は陰イオンがドープされた導電性物質例えば Li^+ , K^+ , ClO_4^- , BF_4^- 等をポリアセチレン等の高重合体にドープしたもの、塩化ニッケル亜鉛層間化合物から成るもの、 MnO_2 , Bi_2O_3 , Cr_2O_3 等の金属酸化物から成るもの、その他種々の電極材料を用い、また電解質としては非水系電解質である窒化リチウム、ベーターアルミナ、有機電解質等を用いて充放電が可能な二次電池を製作する。尚、電極としては双方とも上記工程で作製された炭素材料を使用してもよい。

【0015】本実施例の電池は図4で示される良好な充放電特性を有する電極を用いるため、繰り返し使用における寿命が長く長期にわたって高い信頼性が保証される。

【0016】

【発明の効果】多孔性の高い金属等の導電性基板上に炭素体を低温熱分解による気相堆積法で形成して得られた電極は、充放電サイクル及び過放電に対して強く、新た*

* な導電材の添加を必要としないため電極の充填密度が高くなり、その結果高密度の特性を示す。又、工程が簡単化されるため、非水系二次電池用の電極として非常に有効なものである。本発明の電極を用いることにより得られる非水系二次電池は充放電サイクル特性が良く、小型で低コストの非水系二次電池として種々の分野に広く利用することができる。

【0017】さらに、本願発明は基板として多孔性の金属三次元構造体から成る導電性基板を用い、この上に気相堆積により炭素を直接堆積するので、炭素繊維等を基体として用いるものに比べて高い集電効果が得られ高容量の電極を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例の説明に供する炭素体生成装置のプロック図である。

【図2】図1の実施例に示す電極Aで用いた炭素体の $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折図である。

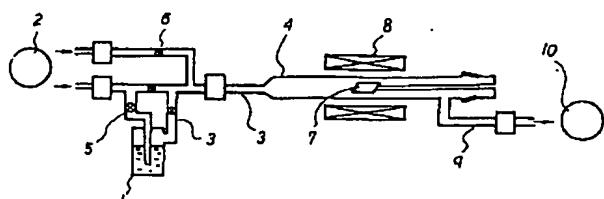
【図3】図1の実施例に示す電極Aで用いた炭素体のレーザラマンスペクトル図である。

【図4】上記電極A及び比較のための電極Bの充放電特性図である。

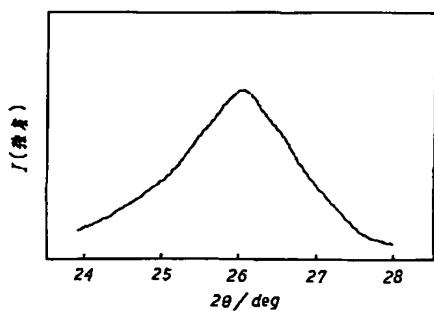
【符号の説明】

- 1 ベンゼン容器
- 2 Arガス供給器
- 3 バイレックス製ガラス管
- 4 石英製反応管
- 5, 6 ニードル弁
- 7 試料ホルダー
- 8 加熱炉

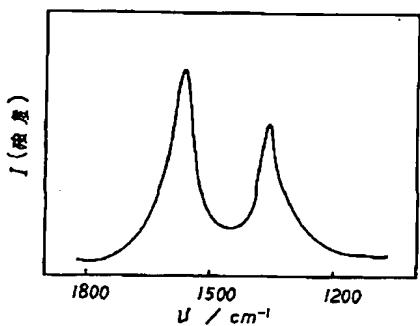
【図1】



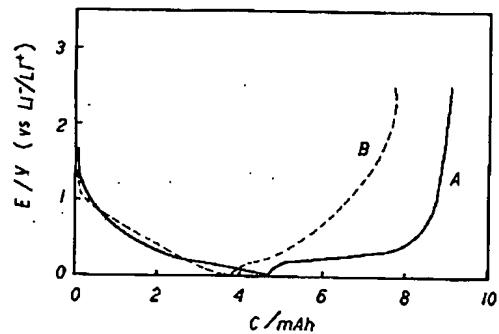
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 毛利 元男
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72)発明者 好本 芳和
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内